

SÉRIE A n° 1540
N° D'ORDRE :
2406

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} HOANG THI NGÀ

1^{re} THÈSE — PROPRIÉTÉS PHOTOVOLTAÏQUES DES SUBSTANCES
ORGANIQUES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

19 MARS 1935 —

Soutenues le mars 1935 devant la Commission d'examen

M. JEAN PERRIN	Président.
M ^{me} RAMART-LUCAS	} Examineurs.
M. MARQUIS	

PARIS (V*)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A N° 1540

N° D'ORDRE :

2406

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} HOANG THI NGÀ

1^{re} THÈSE — PROPRIÉTÉS PHOTOVOLTAÏQUES DES SUBSTANCES
ORGANIQUES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le mars **1935** devant la Commission d'examen

M. JEAN PERRIN . . .	} <i>Examineurs.</i>	<i>Président.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS . . .		
M. MARQUIS		

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, 49

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires...</i>	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESQUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T	Chimie biologique.	G. BRUHAT.....	Physique.
M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	E. DARMOIS.....	Physique.
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.	A. DEBIERNE.....	T Radioactivité.
Émile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
H. ABRAHAM.....	T	Physique.	A. GUILLERMOND..	T Botanique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. MOLLIARD.....	T	Physiologie végétale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
L. LAPICQUE.....	T	Physiologie générale.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
E. VESSIOT.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
Charles FABRY.....	T	Enseignement de Physique.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
Charles PÉREZ.....	T	Zoologie.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Léon BERTRAND...	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	E. ESCLANGON.....	T Astronomie.
N***.....	T	Théories chimiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
P. PORTIER.....	T	Physiologie comparée.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
M. GUICHARD.....		Chimie minérale.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
P. WINTREBERT...	T	Anatomie et histologie comparées.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
L. BLARINGHEM...	T	Botanique.	P. JOB.....	Chimie générale.
O. DUBOSQ.....	T	Biologie maritime.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
G. JULIA.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	PRENANT.....	Zoologie.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
A. MICHEL-LÉVY...		Pétrographie.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	COMBES.....	Botanique.
A. DENJOY.....	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	PÉRÈS.....	Mécanique des fluides.
Eugène BLOCH.....	T	Physique théorique et physique céleste.	HACKSFILL.....	Chimie (P. C. B.).
			LAUGIER.....	Physiologie générale.
			TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
			M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
			G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
			CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
			GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
			CROZE.....	Physique.
			DUPONT.....	T Chimie (P. C. B.).
			LANQUINE.....	Géologie.
			VALIRON.....	Mathématiques Générales.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A MONSIEUR RENÉ AUDUBERT

Directeur de Laboratoire à l'École des Hautes Études

*En témoignage de ma grande reconnaissance
et de mon entier dévouement.*

A MADAME RAMART-LUCAS

Professeur à la Sorbonne

*En hommage de ma profonde admiration
et de ma respectueuse affection.*

A MONSIEUR LE RECTEUR THALAMAS

Ancien Directeur Général de l'Instruction publique en Indochine

A MES ANCIENS PROFESSEURS DE HANOÏ

*En témoignage de ma profonde reconnaissance
et de mon très grand respect.*

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

PROPRIÉTÉS PHOTOVOLTAIQUES DES SUBSTANCES ORGANIQUES

INTRODUCTION

HISTORIQUE

BEQUEREL, le premier, découvrit en 1839 que lorsqu'on plonge deux électrodes métalliques dans un électrolyte et que l'on éclaire l'une d'elles, une force électromotrice prend naissance.

Ayant observé, avec des électrodes de platine, que les effets diminuaient à mesure que la lame était plus soigneusement nettoyée, il étudia systématiquement l'influence de la lumière sur des lames chlorurées, bromurées, iodurées. Après lui, de nombreux expérimentateurs découvrirent qu'un très grand nombre de sels métalliques insolubles à l'état de couche sur une électrode de métal présentent la même propriété.

Les principales substances photosensibles connues sont les sels halogénés d'argent ⁽¹⁾, de cuivre ⁽²⁾, de mercure ⁽³⁾ ; les sulfures d'argent ⁽⁴⁾, de cuivre ⁽¹⁾, de mercure ⁽²⁾, d'étain ⁽¹⁾, de cadmium ⁽⁵⁾ ; les oxydes d'étain ⁽¹⁾, de zinc ⁽⁶⁾, d'argent ⁽⁶⁾, de cuivre ⁽¹⁾, de tantale ⁽⁷⁾, d'aluminium ⁽⁸⁾, de silicium ⁽⁸⁾, de tungstène ⁽⁸⁾.

Les piles photovoltaïques constituées par ces substances ont généralement des propriétés communes. Si on examine ces dernières, on observe que la nature des électrolytes exerce une influence considérable sur l'intensité et le sens des effets photovoltaïques. Le liquide intervient en premier lieu par son *pH*. Les ex-

⁽¹⁾ BEQUEREL. — *La Lumière*, t. **11**, p. 121, (1868).

⁽²⁾ GOUY et RIGOLLOT. — *C. R.*, t. CVI, p. 1480, (1888), RIGOLLOT, thèse, 1897.

⁽³⁾ ATANASIU. — *Ann. de phy.*, t. IV, p. 366, (1925).

⁽⁴⁾ P. L. LAUR. — *C. R.*, t. CL III, p. 851, (1881).

⁽⁵⁾ R. AUDUBERT et STORA. — *C. R.*, t. **194**, p. 1124, (1932).

⁽⁶⁾ WINTHER. — *Z. phys. Chem.* t. **131**, p. 205, (1928).

⁽⁷⁾ LIFSCHITZ et REGGIANI, *Zeit f. phys. Chem.*, **155**, p. 431, (1932).

⁽⁸⁾ R. AUDUBERT et J. DUCLAUX. — Expériences non publiées encore.

périences se rapportant à cette question ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾ ont été reprises ⁽⁴⁾ en utilisant des solutions tampons et en faisant varier l'activité des ions H^+ dans les limites compatibles avec l'inaltérabilité de la substance photosensible. Ces résultats ont montré qu'un photopotential ⁽⁵⁾ positif est élevé par une diminution de pH , tandis qu'un photopotential négatif est élevé par une augmentation de pH , et inversement.

D'autre part, en étudiant systématiquement l'action des propriétés chimiques ⁽⁴⁾ de l'électrolyte, on a pu montrer que le photopotential est essentiellement lié à la nature oxydante ou réductrice du liquide en contact avec l'électrode.

En ce qui concerne l'influence de l'intensité de la lumière, le photopotential de la plupart des lames présente une variation logarithmique ⁽⁶⁾ avec cette variable.

Enfin les effets photovoltaïques observés sont toujours fonction de la polarisation de la lame éclairée ⁽⁷⁾. Si l'on considère une électrode présentant un photopotential positif, toute augmentation du potentiel à l'obscurité diminue l'effet jusqu'à l'annuler, tandis qu'une diminution du potentiel l'augmente. On observe des résultats inverses et symétriques dans le cas d'un photopotential négatif.

HYPOTHÈSES RELATIVES AU PHÉNOMÈNE

Pour rendre compte des phénomènes photovoltaïques, plusieurs théories ont été proposées.

a) Théories électroniques. — Selon l'hypothèse électronique l'effet serait analogue à l'effet photoélectrique et consisterait dans le passage des électrons de l'électrode à la solution. Les photopotentiels positifs seraient dus à une émission électronique vers le liquide. Les photopotentiels négatifs seraient localisés à la limite de séparation métal-substance photosensible ; les électrons passant de cette dernière dans le métal.

⁽¹⁾ GARISSON. — *J. Phys. Chem.*, **27**, p. 501, (1932).

⁽²⁾ ATHANASIU. — *C. R.*, t. **188**, p. 786, (1929).

⁽³⁾ M. QUINTIN. — *C. R.*, t. **189**, p. 1268, (1929).

⁽⁴⁾ R. AUDUBERT, . — *C. R.*, t. **194**, p. 82, (1932).

⁽⁵⁾ On désigne par photopotential la différence entre les potentiels observés à la lumière et à l'obscurité.

⁽⁶⁾ GARISSON. — *J. Phys. Chem.*, **28**, p. 435, (1924).

E. BAUR. — *Helv. Chem. Act.*, **29**, p. 904, (1928).

⁽⁷⁾ GODMANN. — *Ann. der Phy.*, t. **54**, p. 901, (1914).

R. AUDUBERT. — *Jour. de Phy.*, série VI, t. **6**, p. 313.

VAN DJICK. — *Trans. Faraday Soc.*, octobre 1925.

On a pu montrer que des phénomènes électroniques peuvent se produire à la limite de séparation de l'électrode support et de la couche photosensible ⁽¹⁾, c'est en particulier le cas des lames de cuivre recouvertes d'oxyde cuivreux, puis mises au contact des liquides oxydants, mais dans la plupart des cas il est difficile d'étendre le phénomène d'émission électronique sous l'action de la lumière aux actions de celle-ci sur la couche de passage entre l'électrode et le liquide en contact. C'est ainsi en particulier que si on examine l'effet positif, c'est-à-dire qui correspondrait à une émission d'électrons de la surface photosensible dans le liquide, l'équation classique de la photoélectricité ne peut rendre compte des faits observés.

En effet si on considère la relation :

$$h\nu = eV_0 + A.$$

où ν représente la fréquence incidente, A le travail nécessaire pour extraire un électron de la couche photosensible et V_0 le potentiel retardateur, ce dernier est une fonction linéaire de la fréquence. Or on a pu montrer que V_0 est le même quelle que soit la longueur d'onde de la lumière incidente ⁽²⁾ ⁽³⁾. Enfin l'influence des électrolytes est contraire à l'hypothèse photoélectronique. Le photopotential positif est, on l'a vu, d'autant plus grand que le milieu est plus réducteur, c'est-à-dire que l'activité électronique est elle-même plus élevée, conditions pour lesquelles l'émission directe d'électrons, s'il y en avait *une*, devrait être plus petite.

On a pu songer aussi à une relation entre l'effet photovoltaïque et les phénomènes de la photoconductance que beaucoup de ces substances présentent ; mais l'expérience montre que dans la plupart des cas les courbes de sensibilité ne sont pas les mêmes.

Par ailleurs, des expériences directes ⁽⁴⁾ ont montré qu'il n'y avait, pour les substances photosensibles présentant le phénomène de la photoconductance, aucune relation entre cette dernière grandeur et les effets photovoltaïques observés.

b) Théories chimiques. — De nombreuses théories chimiques ont été proposées :

VAN DJICK pense pour le cuivre oxydé que la lumière décompose CuO en Cu et O .

POUR GARISSON ⁽⁵⁾ la lumière modifie les produits de solubilité de l'électrode ; par suite pour Ag I par exemple le potentiel de l'électrode qui fonctionne comme électrode à I est modifié.

ATHANASIU ⁽⁶⁾ suppose que la lumière libère l'halogène des électrodes halogénées ; les produits libérés devant réagir sur les ions de l'électrolyte.

⁽¹⁾ R. AUDUBERT. — *C. R.*, t. **196**, p. 475, (1933).

⁽²⁾ VAN DJICK. — *Trans. Faraday Soc.*, octobre 1925.

⁽³⁾ R. AUDUBERT. — *Rapport du 2^e Congrès international de Chimie physique*, Paris, 1934, p. 30.

⁽⁴⁾ R. AUDUBERT et JEAN ROULLEAU. — *C. R.*, t. CXCHII, p. 291, (1931).

⁽⁵⁾ GARISSON, *loc. cit.*

⁽⁶⁾ ATHANASIU, *loc. cit.*

WINTHER ⁽¹⁾ croit que la lumière provoque sur les électrodes de CuO la formation d'un élément à O.

Dans la théorie intermédiaire de BAUR, la molécule photosensible subit, par absorption d'un quantum de lumière, une polarisation entraînant une électrolyse interne, ses extrémités libèrent des charges qui neutralisent les ions H^+ et OH^- de la solution.

Ces hypothèses peuvent expliquer certains cas particuliers et non l'ensemble des propriétés générales des photoéléments.

c) **Théorie impliquant le rôle de l'eau.** — On est ainsi amené à chercher dans une théorie générale à rendre compte des propriétés communes aux électrodes photosensibles. C'est ainsi que R. AUDUBERT a proposé l'hypothèse photolytique selon laquelle le solvant, en l'occurrence l'eau, joue un rôle essentiel : dans les électrolytes dépourvus d'eau, le photopotential des lames les plus photosensibles est en effet nul ou très faible.

D'autre part, les substances photosensibles, soit parce qu'elles possèdent plusieurs degrés d'oxydation, soit parce qu'elles sont facilement réductibles, peuvent jouer, à l'égard de l'hydrogène et de l'oxygène, le rôle d'accepteur. On est ainsi conduit logiquement à admettre que le rayonnement intervient pour déplacer les équilibres d'oxydo-réduction dont les électrodes sont le siège, en agissant sur l'eau, probablement pas directement, mais par un processus secondaire grâce auquel l'hydrogène et l'oxygène qui en résultent interviennent sur l'électrode et déplacent son équilibre par réduction ou oxydation.

On admet que l'énergie lumineuse est absorbée par la substance photosensible et que, par suite d'un transfert, cette énergie est capable de provoquer la photolyse de l'eau. Si de l'énergie est cédée par la substance recouvrant l'électrode, les molécules d'eau doivent de préférence aux autres être les premières atteintes, ce sont elles, en effet, qui, en raison de leur moment électrique élevé, constituent la couche de contact au voisinage de l'électrode.

Cette théorie présente l'avantage de rendre compte d'une manière qualitative des propriétés générales des photoéléments électrolytiques et même elle a pu dans le cas d'électrodes à sels de Cu prévoir d'une manière quantitative le photopotential en fonction des différentes variables du phénomène.

ROLE DES MATIÈRES COLORANTES DANS LES PHÉNOMÈNES PHOTOVOLTAÏQUES

RIGOLLOT, le premier, a étudié l'influence des matières colorantes sur les phénomènes photovoltaïques. Il a cherché sur des lames de cuivre oxydé, chlo-

(1) WINTHER. — *Zeit. phys. Chem.*, Bd 155-125, 1931.

ruré, bromuré, ioduré, fluoruré, d'étain oxydé, sulfuré, d'argent sulfuré, les modifications que peut entraîner, en ce qui concerne le photopotentiel, l'adsorption d'une couche de matière colorante. Il a constaté d'abord que le photopotentiel global était accru par fixation sur la surface photosensible d'une couche de colorant. En second lieu, il a observé que la courbe des sensibilités à l'égard des différentes longueurs d'ondes de l'électrode était profondément modifiée par la présence de la pellicule de matière colorante.

D'autres chercheurs ont étudié cette question plus récemment. M^{lle} STORA ⁽¹⁾ en particulier a repris les expériences de RIGOLLOT et montré que des électrodes : Pt, Au, Cd, C qui, par elles-mêmes, ne sont pas photosensibles, peuvent présenter le phénomène photovoltaïque, si on recouvre la surface de ces métaux d'une couche de matière colorante soit par simple adsorption, soit en dissolvant le colorant dans une solution de collodion dont on dépose un film.

Elle a constaté que si l'on détermine la sensibilité par rapport à l'énergie lumineuse tombant réellement sur la lame métallique servant d'électrode, c'est-à-dire si l'on tient compte de l'absorption de l'écran pelliculaire jouant en même temps le rôle de substance photosensible, on obtient pour la sensibilité spectrale de l'électrode une courbe identique à celle de l'absorption de la pellicule photosensible recouvrant le métal. L'identité de ces deux courbes établit que la couche de passage, où sont localisés les phénomènes de transfert, est constituée par une fraction très faible de la pellicule de matière colorante, et que c'est l'énergie absorbée par celle-ci qui est au premier chef responsable de la variation du potentiel sous l'action de la lumière.

BUT DU TRAVAIL PRÉSENTÉ

Nous nous sommes proposé dans ce travail de chercher à préciser le mécanisme des phénomènes dont sont le siège des électrodes métalliques recouvertes d'une couche de matière organique jouant le rôle de photosensibilisateur.

Dans une première partie, nous avons d'abord étudié d'une manière générale les propriétés principales de ces photoéléments en les rapprochant des piles photovoltaïques à électrodes minérales. Dans une deuxième partie, nous nous sommes plus précisément appliqué à étudier ces phénomènes au point de vue chimique, en cherchant un rapport entre l'effet photovoltaïque et la structure moléculaire des substances photosensibles.

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de M. René AUDUBERT, Directeur de laboratoire à l'Ecole des Hautes Etudes. Je le remercie très vivement de l'accueil si bienveillant qu'il m'a toujours réservé et de ses directives

⁽¹⁾ STORA. — *J. Chim. phys.*, t. 29, p. 168, (1932), *C. R.*, 198, p. 1763, (1934).

éclairées. Je remercie également M^{lle} Marguerite QUINTIN, MM. Marcel CHATELET et Jean ROULLEAU des conseils amicaux qu'ils n'ont cessé de me donner.

La partie chimique a été effectuée au laboratoire de M^{me} RAMART LUCAS, professeur en Sorbonne. Je serais heureuse qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance et de mon profond respect. Je remercie particulièrement tous ses élèves de l'amitié qu'ils m'ont toujours si généreusement témoignée.

CHAPITRE PREMIER

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES ELECTRODES A SUBSTANCES ORGANIQUES PHOTSENSIBLES

CONDITIONS DE MESURE

Lorsqu'on plonge des lames de métal (Cu, Pt, Ag) dans une solution alcoolique ou aqueuse de colorant, on obtient par adsorption une couche qui recouvre l'électrode et la sensibilise à la lumière ; mais à cause de la diffusion du colorant dans l'électrolyte, celle-ci présente un photopotentiel qui, dans bien des cas, n'a pas la stabilité nécessaire pour qu'on puisse faire des mesures correctes.

Notre premier souci dans ce travail a été d'obtenir de bonnes électrodes, des lames solides et stables, conditions indispensables pour avoir des mesures cohérentes. Pratiquement il est nécessaire de réaliser une couche photosensible homogène et adhérente : elle doit en outre protéger le support du contact direct de l'électrolyte. La matière organique ne doit ni diffuser dans la solution, ni être attaquée par celle-ci.

La pellicule contenant la substance organique peut être un composé quelconque de la cellulose, par exemple acétate ou nitrate. Sa qualité dépend des proportions du composé employé et des solvants : acétone, acétate d'amyle, éther, alcool. Le tableau 1 nous donne une idée des résultats obtenus.

Les électrodes étaient préparées en trempant la lame de métal ⁽¹⁾ une seule fois dans la solution, puis en la posant verticalement sur du papier Joseph qui absorbe l'excès de liquide. On a ainsi une pellicule qui recouvre entièrement les deux faces et les bords. La mesure se fait indifféremment sur l'une quelconque des faces.

Quand la substance organique est insoluble dans les solvants du vernis, comme le vert sulfo, le vert de Janus, par exemple, qui sont solubles dans l'eau, on recouvrait la lame du vernis seul ; une fois séchée on la trempait dans la solution aqueuse de colorant. Les résultats sont les mêmes.

⁽¹⁾ Nous nous servons de lames de Cu, car il y a entre ce métal et la couche photosensible une grande adhérence. Quand il s'agit de vérifier certains résultats, nous prenons des lames de Pt.

Ainsi que l'indique la figure 1, l'électrode photosensible était mesurée par rapport à un élément au calomel saturé, conformément à la chaîne :

$\text{Hg}/\text{Hg}^2\text{Cl}^2/\text{KCl saturé}/\text{électrolyte}/\text{lame}$.

La cellule possède à l'obscurité une f.e.m. qui varie quand on éclaire l'électrode sensible. La différence entre la f.e.m. à la lumière et la f.e.m. à l'obscurité est le photopotential qui sera désigné dans la suite de ce travail par ΔE , E_0 re-

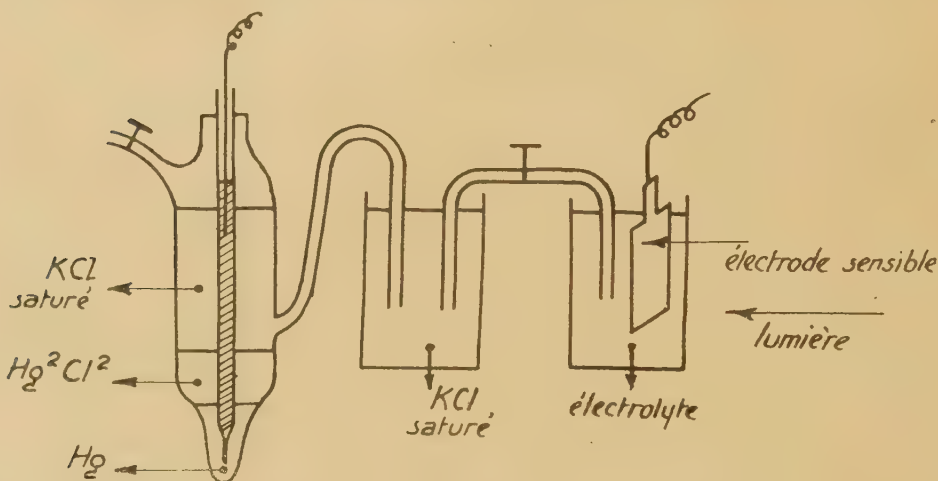


Fig. 1.

TABEAU 1

Quantité de collodion	Proportion des solvants		Qualité des lames
	Ether	Alcool	
1 gr./100 cc	25 cc.	75 cc.	La pellicule s'en va au contact du doigt, la matière organique diffuse dans les électrolytes, la couleur des lames varie.
»	50 cc.	50 cc.	
»	60 cc.	40 cc.	Les défauts précédents s'atténuent peu à peu, puis disparaissent avec l'accroissement du rapport éther-alcool, mais la pellicule est trop mince.
»	70 cc.	30 cc.	
»	80 cc.	20 cc.	
»	90 cc.	10 cc.	
1 gr.25/100 cc	90 cc.	10 cc.	La pellicule est toujours trop mince.
1 gr.50/100 cc	»	»	
1 gr.75/100 cc	»	»	
2 gr./100 cc	»	»	La lame présente toutes les qualités désirables
2 gr.50/100 cc	»	»	La pellicule trop épaisse se détache toute entière.
3 gr./100 cc	»	»	

présentant le potentiel à l'obscurité. Les potentiels ont été mesurés par la méthode d'opposition, avec une précision de 2.10^{-4} volt ; et les expériences ont été généralement faites en lumière blanche. Nous avons employé des lames obtenues avec des matières colorantes appartenant à différents groupes :

- *les colorants nitrés* : acide picrique, jaune de Martius, jaune naphтол.
- *ceux qui dérivent du diphénylméthane* : auramine, pyronine.
- *ceux qui dérivent du triphénylméthane* : vert brillant, vert malachite, vert sulfo, fuchsine, violet de méthyle, aurine, acide rosolique, violet au Cr, phénolphthaléine, rhodamine.
- *ceux du groupe de l'anthracène* : alizarine, quinizarine, bleu ciel d'alizarine.
- *ceux du groupe des quinone-imides* : bleu de méthylène, bleu de Nil, safranine, phénosafranine.

ÉTABLISSEMENT DE L'ÉQUILIBRE

Dans les piles photovoltaïques à électrode organique ⁽¹⁾ l'établissement de l'équilibre du potentiel à l'obscurité n'est pas instantané, il est obtenu au bout de 15 à 20 minutes. L'équilibre du photopotentiel s'établit plus rapidement, il est de l'ordre de 4 à 5 minutes, mais ce n'est pas un équilibre vrai. En effet, si on mesure l'influence que peut exercer le vieillissement de l'électrode sur sa sensibilité, on constate que celle-ci varie très lentement mais très régulièrement au cours du temps.

On peut penser que les réactions possibles du métal de l'électrode support avec l'électrolyte doivent jouer un certain rôle. On sait ⁽²⁾, en effet, qu'une lame de cuivre abandonnée dans un électrolyte présente des altérations donnant naissance à des produits photosensibles (oxydes, iodure, chlorure, etc...) selon la nature de l'électrolyte. Mais si on emploie comme support une lame de platine, on constate que le même phénomène existe, bien qu'on ne puisse le suivre longtemps en raison du peu d'adhérence de la couche photosensible au platine ; il est hors de doute que dans ce cas une partie du vieillissement est produit par une modification de la matière photosensible elle-même, au cours du temps.

Pour cette raison dans la deuxième partie consacrée à l'étude comparative de photosensibilité des différentes molécules organiques, nous avons toujours mesuré l'effet présenté avant toute altération provoquée par le séjour prolongé au contact d'un liquide. Ce photopotentiel ainsi mesuré aussitôt après l'immer-

⁽¹⁾ Au lieu de dire électrodes à matières organiques et électrodes à matières minérales, nous dirons désormais, par abréviation, électrodes organiques et électrodes minérales.

⁽²⁾ M^{lle} PIONCHON et DEMORA, *C. R.*, t. **178**, p. 386.

ATHANASIU. — *C. R.*, t. **178**, p. 1885-87.

sion d'une lame fraîche ⁽¹⁾ dans l'électrolyte sera dans la suite de ce travail désigné sous le nom de photopotentiel instantané. Les expériences que nous avons faites ont montré que ce photopotentiel est indépendant de la concentration du colorant dans la solution de collodion.

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ÉLECTROLYTE

Nous avons vu que pour les électrodes minérales, l'effet photovoltaïque est essentiellement lié aux propriétés chimiques de l'électrolyte, et qu'en particulier les oxydants et les réducteurs exercent une influence considérable sur l'intensité et le sens des photopotentiels. Nous avons étudié sous ce rapport des électrodes organiques obtenues avec le bleu de Nil, la phénosafranine, la rhodamine, le vert brillant, le vert malachite, la safranine, au contact des électrolytes de différentes natures et à différentes concentrations, tels que des solutions de KI, SO^4K^2 , SO^4Cu , KCl, HCO^2Na , ClO^3K , BO^3Na , ClO^4K , $\text{S}^2\text{O}^8\text{Na}^2$, SO^3Na^2 , SO^2Na .

TABLEAU 2

Electrodes	Electrolytes	Photopotentiels en millivolts dans des solutions aqueuses à différentes concentrations						
		m/1000	m/500	m/200	m/100	m/50	m/20	m/10
Vert de Janus.....	SO^4Cu	18	14	12	11	10	10	10
Bleu de Nil.....		13	12	10	8,5	7	4	— 1
Phénosafranine.....		6	2,5	1	0	— 1,5	— 1,5	— 1,5
Rhodamine.....		9	7	5,5	3	2	1	1
Safranine.....	SO^4K^2	24	19	14	11	10	10	10
Vert malachite.....		18	14	12	11	10	10	10
Bleu de Nil.....		24	18	9	6	5	4	3
Rouge neutre.....		12	9,5	7	5	4	3,5	3,5
Auramine.....		6	4	3	1,5	1	0,5	0,5
Phénosafranine.....	HCO^2Na	30	26	16	15	15	15	15
Vert de Janus.....		11	9	8	8	8	8	8
Vert brillant.....		30	27	25	22	18	15	13
Pyronine.....	ClO^3K	12	10	7	5,5	4	4	4
Vert sulfo.....		10	8	6	4,5	3	2,5	2,5
Rhodamine.....		19	16	14	13	10	9	9
Safranine.....		12	10	9	7	6	5,5	5,5

⁽¹⁾ On obtient de telles lames en employant des produits chimiques purs et des solutions fraîchement préparées.

Les résultats des mesures (tableau 2) montrent que la concentration des électrolytes exercent sur ces lames une influence analogue à celle que l'on observe avec les électrodes à sels de cuivre, quoique cette influence soit moins forte. Mais à l'égard des oxydants et des réducteurs, on enregistre une différence entre les deux groupes d'électrodes. Toutes les lames organiques étudiées présentent dans du SO^4K^2 un photopotentiel positif ; dans ces conditions, si la théorie photo-

TABLEAU 3

Electrodes	Photopotentiels ($\Delta\varepsilon$) en millivolts dans des solutions aqueuses					
	1 ^{re} mesure		2 ^e mesure		3 ^e mesure	
	Nature de la solution	$\Delta\varepsilon$	Nature de la solution	$\Delta\varepsilon$	Nature de la solution	$\Delta\varepsilon$
Safranine	SO^4K^2 m/1000	36	ClO^3K m/1000	24	SO^4K^2 m/1000	34
Bleu de Nil	»	27	»	19	»	25
Safranine	»	38	BO^3Na m/1000	21	»	33
Rhodamine	»	8,5	»	1,5	»	6,5
Phénosafranine	»	42	SO^3Na^2 m/1000	27	»	31
Bleu de Nil	»	29	»	10	»	12,5
Safranine	SO^4K^2 m/100	50	$1/2 \text{ SO}^4\text{K}^2$ m/100	36	SO^4K^2 m/100	38
Rhodamine	»	6,5	$1/2 \text{ ClO}^4\text{K}$ m/100	4	»	6
Safranine	»	30	$1/2 \text{ SO}^4\text{K}^2$ m/100	25	»	27,5
Vert brillant	»	10	$1/2 \text{ SO}^3\text{Na}^2$ m/100	6,5	»	9

TABLEAU 4

Electrodes	Photopotentiels en millivolts dans des solutions aqueuses à m/100				
	1 ^{re} mesure	2 ^e mesure	3 ^e mesure	4 ^e mesure	5 ^e mesure
	SO^4K^2	$3/4 \text{ SO}^4\text{K}^2$ $1/4 \text{ S}^2\text{O}^8\text{Na}^2$	$1/2 \text{ SO}^4\text{K}^2$ $1/2 \text{ S}^2\text{O}^8\text{Na}^2$	$1/4 \text{ SO}^4\text{K}^2$ $3/4 \text{ S}^2\text{O}^8\text{Na}^2$	$\text{S}^2\text{O}^8\text{Na}^2$
Vert brillant	9	1,5	0,2	0	0
Bleu de Nil	21	10	6	2,8	0,4
Vert malachite	4,6	2,4	1,4	1	0,6
Safranine	29	20	12	6	3
Rhodamine	5	2,8	2	1,4	0,8
Bleu de Nil	16	$3/4 \text{ SO}^4\text{K}^2$ $1/4 \text{ ClO}^4\text{K}$ 10	$1/2 \text{ SO}^4\text{K}^2$ $1/2 \text{ ClO}^4\text{K}$ 8	$1/4 \text{ SO}^4\text{K}^2$ $3/4 \text{ ClO}^4\text{K}$ 6,4	ClO^4K 4,6
Bleu de Nil	20,6	$3/4 \text{ SO}^4\text{K}^2$ $1/4 \text{ SO}^3\text{Na}^2$ 11	$1/2 \text{ SO}^4\text{K}^2$ $1/2 \text{ SO}^3\text{Na}^2$ 4	$1/4 \text{ SO}^4\text{K}^2$ $3/4 \text{ SO}^3\text{Na}^2$ 1	SO^3Na^2 0

électrochimique des phénomènes photovoltaïques s'appliquait intégralement à ces électrodes, leur photopotential devrait être accru par l'addition d'un réducteur et diminué par l'addition d'un oxydant. Mais on constate pour les électrodes étudiées qu'il est diminué dans les deux cas (tableau 3).

En outre, cette diminution du photopotential n'est pas reversible. Si l'électrode, après la mesure dans l'oxydant ou le réducteur est à nouveau replongé dans la solution de SO^4K^2 au contact de laquelle la mesure initiale a été faite, on ne retrouve pas la valeur primitive. Les oxydants comme les réducteurs laissent un effet résiduel, la lame possède alors un photopotential inférieur au photopotential initial. Cet effet résiduel a lieu pour les solutions d'oxydants ou de réducteurs purs, et pour les mélanges de ces solutions avec du SO^4K^2 de même concentration (tableau 3). Dans un mélange de SO^4K^2 avec un oxydant ou un réducteur, le photopotential diminue régulièrement à mesure que la proportion de ces derniers augmente (tableau 4).

Nous verrons dans la suite que cette différence est la seule qui existe entre les deux groupes d'électrodes. Il est probable qu'au contact des électrolytes des actions secondaires se superposent au phénomène principal et qui compliquent les résultats ; notamment l'existence d'un effet résiduel fait songer à une altération de la couche photosensible.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

L'analogie que présentent les deux groupes d'électrodes se retrouve à nouveau quand on étudie l'influence de la température. On sait, comme de nombreux auteurs l'ont montré ⁽¹⁾, que le coefficient de température des piles photovoltaïques est généralement négatif. Les mesures que nous avons faites avec de nombreuses électrodes organiques : phénosafranine, bleu de Nil, rouge neutre, vert de Janus, rhodamine confirment, à deux exceptions près, ces résultats. Parmi les matières que nous avons étudiées, seule la pyronine présente un coefficient de température positif et le cristal violet un coefficient de température sensiblement nul.

Les mesures ont été faites à des températures comprises entre 2 et 75°, avec des solutions aqueuses à $m/1000$ de : SO^4K^2 — SO^4Cu — KCl — KI — HCO^2Na . Entre ces deux températures, certaines courbes de sensibilité présentent des portions d'inclinaisons différentes, mais dans tous les cas le coefficient de température $d \cdot \frac{\Delta E}{dt}$ où $d \cdot \Delta E$ désigne la variation du photopotential et dt la variation de température correspondante ne dépasse pas 0,15 millivolts. Le tableau n° 5 indique quelques valeurs expérimentales de ce coefficient.

⁽¹⁾ ATHANASIU. — *C. R.*, t. 189 ; p. 460-62.

R. AUDUBERT. — *Rapport réunion internationale de Chimie Physique*, Paris, Hermann, 1934, p. 28.

TABLEAU 5

Electrodes	Electrolytes en solution aqueuses à m/1000	Intervalles de température	Coefficient de température en millivolts
Bleu de Nil	SO ⁴ K ²	2-8°	— 0,07
		8-60°	— 0,008
		60-75°	— 0,15
		17-30°	— 0,09
Phénosafranine		30-55°	presque nul
		55-72°	— 0,058
Bleu de Nil	KI	7-26°	— 0,026
		26-45°	— 0,1
		45-67°	— 0,06
		4-20°	— 0,06
Phénosafranine		20-60°	— 0,07
		60-72°	— 0,016
Bleu de Nil	SO ⁴ Cu	2-45°	— 0,09
		45-75°	— 0,12
Phénosafranine		3-42°	— 0,07
		42-75°	— 0,12
Rouge neutre	KCl	2-65°	— 0,06
Vert Janus	»	5-70°	— 0,057
Rhodamine	HCO ² Na	5-70°	— 0,07

INFLUENCE DE L'INTENSITÉ LUMINEUSE

Tous les auteurs qui ont étudié l'influence de l'intensité lumineuse sur les phénomènes photovoltaïques sont arrivés à cette conclusion que l'on ne peut admettre une variation linéaire que dans un intervalle d'intensité très réduit. Si l'on considère une échelle de variation de l'intensité lumineuse assez grande, le photopotentiel présente alors une variation qui peut être, ainsi que divers auteurs l'ont montré ⁽¹⁾, dans une assez grande étendue, représentée par une relation logarithmique. Par exemple une équation de la forme

$$E = A \log (1 + aI)$$

en désignant par I l'intensité lumineuse incidente, représente correctement les résultats expérimentaux sur un très grand nombre d'électrodes quand I varie de 90 à 20.000 lux.

D'autre part, la théorie photoélectrochimique de ces phénomènes conduit

⁽¹⁾ GARISSON. — *J. Chim. Phys.*, t. **28**, p. 435 (1924).

BAUR. — *Helv. Chem. Act.*, t. **29**, p. 904 (1928).

⁽²⁾ R. AUDUBERT et G. LEBRUN. — *C. R.*, t. **198**, p. 729.

INFLUENCE DE LA POLARISATION

a) **Lumière blanche.** — On sait ⁽¹⁾ que la différence de potentiel entre une lame photosensible donnée et le liquide exerce une grosse influence sur le photopotential de cette électrode. Si on fait varier la différence de potentiel métalliquide on obtient une courbe, représentant la variation de l'effet photovoltaïque en fonction de l'état de polarisation de la lame, qui porte le nom de caractéristique. D'après cette courbe un photopotential positif est accru lorsque le potentiel de la lame par rapport au liquide diminue ; au contraire le photopotential diminue quand le potentiel de la lame croît par rapport au liquide. C'est la forme de ces caractéristiques dont on pourra trouver quelques exemples plus loin qui avait conduit les premiers chercheurs ayant découvert cette influence de la polarisation à attribuer ces phénomènes à un effet électronique.

Mais plus récemment on a pu montrer ⁽²⁾, tout au moins en ce qui concerne les électrodes minérales, que l'on peut systématiquement différencier par la forme même de la caractéristique les phénomènes électroniques des phénomènes photo-électrochimiques. Plus précisément si l'on construit les caractéristiques d'un élément photovoltaïque en fonction de la fréquence, on observe que toutes les courbes sont, quelle que soit la fréquence, concourantes, ce qui, ainsi qu'il a été signalé, rend impossible l'application de la relation d'EINSTEIN reliant la fréquence au potentiel pour lequel l'effet est nul (potential retardateur).

On a pu, sur une même substance telle que l'oxyde cuivreux, mettre en évidence la présence simultanée des phénomènes électroniques et photoélectrochimiques. Si l'on étudie, en effet, pour différentes fréquences une lame d'oxyde cuivreux pur dans un électrolyte dans lequel, conformément à la théorie de la photolyse de l'eau, l'effet photoélectrochimique est aussi grand que possible par exemple dans un réducteur tel que KI, on obtient un faisceau de caractéristiques concourantes, conformément aux résultats déjà connus. Mais si cette même lame d'oxyde cuivreux est plongée dans une solution d'oxydant, par exemple dans une solution fraîche de perborate de soude, on obtient un effet négatif dont le spectre de sensibilité est entièrement différent et pour lequel les caractéristiques mesurées pour des longueurs d'ondes différentes ne sont plus concourantes : le potentiel pour lequel l'effet s'annule est maintenant fonction de la fréquence.

Ces résultats qui ont été étendus à différentes électrodes, telles que des électrodes de sélénium sont donc extrêmement intéressants pour préciser la nature du mécanisme qui préside à l'apparition d'un photopotential. C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la polarisation sur des

⁽¹⁾ GODMANN. — *Ann. der Phys.*, t. 54, p. 901 (1914).

R. AUDUBERT. — *J. de Phys.*, Série VI, t. VI, p. 313 (1925).

⁽²⁾ AUDUBERT. — *C. R.*, t. 196, p. 475 (1933).

électrodes organiques. Cette étude présente des difficultés du fait que si les lames ne sont pas préparées dans des conditions requises la matière colorante diffuse dans le liquide sous l'effet du courant polarisant et la pellicule est rapidement détruite. Mais avec les lames obtenues comme nous l'avons indiqué plus haut, les résultats sont satisfaisants. Le courant polarisant, si toutefois sa durée n'est pas trop grande, ne provoque aucune altération.

Comme l'indique le schéma (fig. 2) une électrode reversible Ag/AgCl ou Ag/AgI , suivant l'électrolyte, permettait grâce à un inverseur et un potentio-

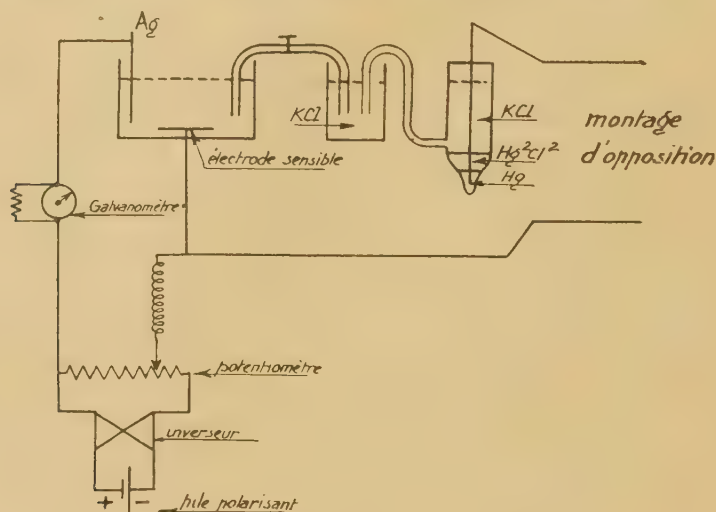


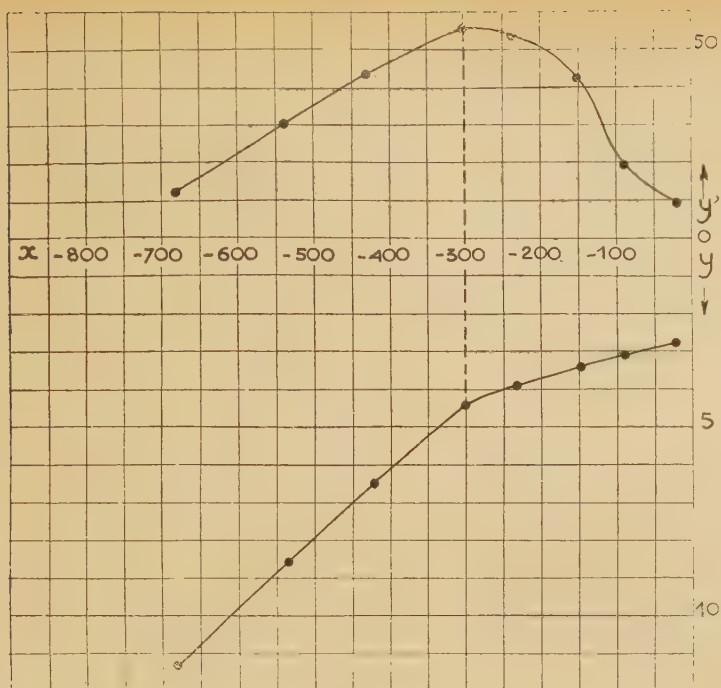
Fig. 2.

mètre de faire varier le sens et l'intensité de la différence de potentiel lame-liquide. Les potentiels étaient mesurés par rapport à une électrode au calomel saturé. Toutes les lames étudiées présentaient sans polarisation auxiliaire un photopotentiel positif.

L'effet de la polarisation sur ces électrodes présente un caractère de réversibilité suffisante pour que l'on puisse, au cours d'une série de mesures, retrouver une caractéristique identique à celle obtenue au cours de la série précédente. La forme générale des caractéristiques est identique à celle que l'on obtient avec les électrodes minérales. De même que pour celles-ci, si on fait croître notamment la polarisation pour laquelle l'effet augmente, celui-ci passe par un maximum après lequel il décroît quand on continue à augmenter la polarisation (courbes 1).

En étudiant l'influence de la polarisation sur des électrodes à sels de Cu , on a pu montrer ⁽¹⁾ que ce maximum correspond à la tension à partir de laquelle apparaissent des phénomènes d'électrolyse du liquide, et on a imaginé que cette

⁽¹⁾ M. THÉODORESCO. — *J. de Chim. Phys.*, t. **31**, p. 433 (1934).



Courbe 1 a.

Lame : safranine sur Cu.

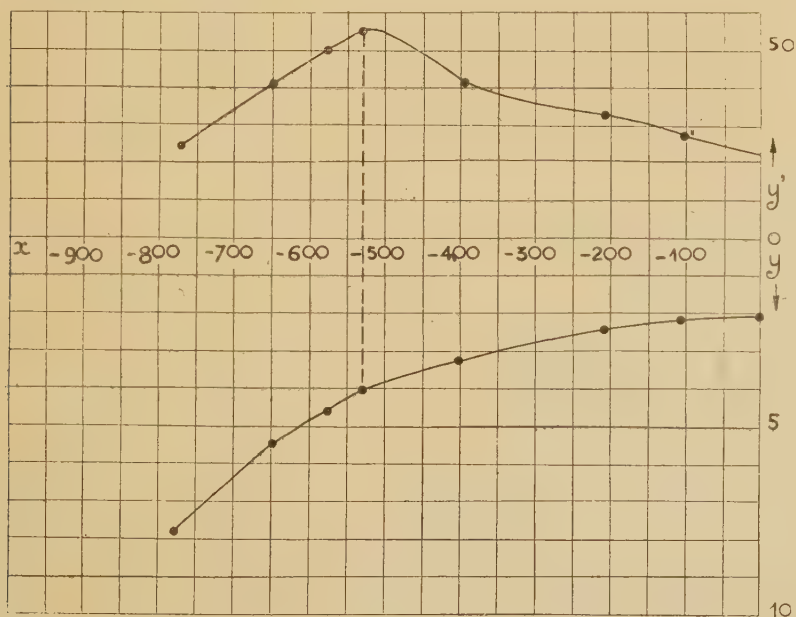
Electrolyte : KI m/200.

Température : 25°.

x = potentiel à l'obscurité en 10^{-3} volt par rapport à l'électrode au calomel saturé.

y' = photopotential en 10^{-3} volt.

y = courant en 10^{-6} ampère.



Courbe 1 b.

Lame : rhodamine sur Cu.

Electrolyte : KCl m/50.

Température : 25°.

x = potentiel à l'obscurité en 10^{-3} volt par rapport à l'électrode au calomel saturé.

y' = photopotential en 10^{-3} volt.

y = courant en 10^{-6} ampère.

électrolyse devait donner naissance à des produits susceptibles de modifier la surface de l'électrode qui est le siège des phénomènes photovoltaïques. En effet, si l'on construit d'une part les courbes tension-courant :

$$i = f(v)$$

qui représente la variation du courant traversant la cellule en fonction de la différence de potentiel aux bornes de l'électrode, et d'autre part les caractéristiques :

$$E = \varphi(v)$$

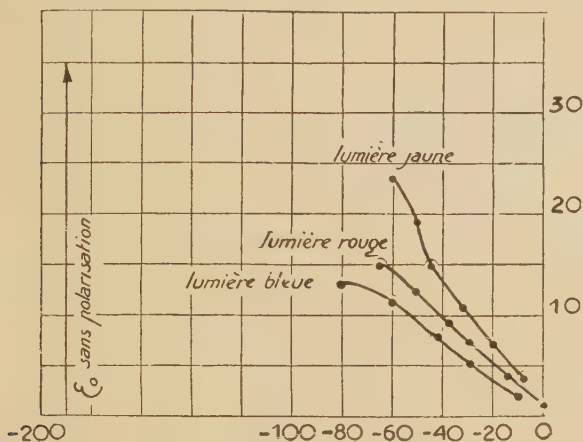
en désignant par E l'effet photovoltaïque, on vérifie que la tension de polarisation correspondante au maxima de l'effet est sensiblement voisine de la tension correspondante au point anguleux de la courbe tension-courant.

Nous avons effectué les mêmes déterminations avec les électrodes organiques et vérifié, ainsi que le montrent les courbes 1, que le maximum de l'effet photovoltaïque en fonction de la polarisation correspond bien au point anguleux de la courbe tension-courant, mais dans beaucoup de cas celui-ci est moins bien déterminé que pour les électrodes minérales, sans doute parce que l'altération dont l'électrode est le siège se fait non seulement en surface mais aussi en profondeur.

b) Influence de la fréquence. — Etant donnée la complexité des phénomènes présentés par les électrodes organiques, il était particulièrement intéressant d'étudier l'influence de la fréquence qui, ainsi qu'on l'a vu, offre un moyen de différencier les actions purement électroniques des actions photoélectrochimiques. Nous avons donc étudié les caractéristiques d'un grand nombre de colorants tels que : bleu de Nil, fuchsine, violet de méthyle, vert brillant, rhodamine, pour des rayonnements de différentes fréquences obtenus en filtrant une source de lumière blanche (lampe tungstène-azote) avec des écrans colorés de bandes spectrales relativement réduites.

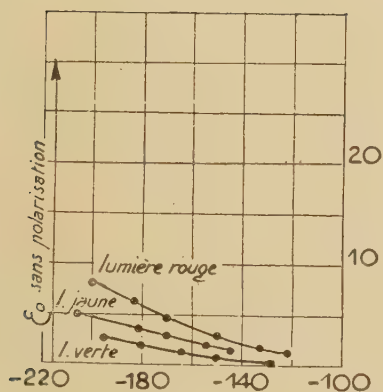
En fait, en tenant compte de la courbe d'absorption des pellicules colorées recouvrant la lame métallique, les filtres pouvaient être choisis de telle manière que généralement la lumière active, c'est-à-dire atteignant la couche où doit être localisé le phénomène photovoltaïque, était constituée par des bandes spectrales de faible largeur, ainsi que le montrent quelques chiffres donnés ci-dessous à titre d'indication.

Nous avons dans ces expériences principalement fait des mesures correspondant aux faibles polarisations de manière à étudier surtout l'allure de la courbe au voisinage du point de polarisation nulle. Les courbes 2 indiquent quelques résultats de nos mesures ; ils montrent que les caractéristiques correspondant à des rayonnements de fréquences différentes sont nettement convergentes, ce qui apporte une confirmation supplémentaire à l'hypothèse que les phénomènes photoélectrochimiques doivent, à l'égard de ces électrodes, jouer le rôle principal.



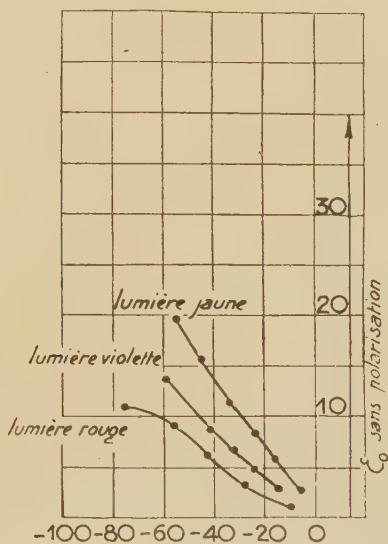
Courbe 2 a.

Lame : fuchsine sur Cu.
 Electrolyte : KI m/200.
 x = potentiel à l'obscurité en millivolts.
 y = photopotential en millivolts.



Courbe 2 b.

Lame : violet de méthyle sur Cu.
 Electrolyte : KI m/200.
 x = potentiel à l'obscurité en millivolts.
 y = photopotential en millivolts.



Courbe 2 c.

Lame : vert brillant sur Cu.
 Electrolyte : KCl m/200.
 x = potentiel à l'obscurité en millivolts.
 y = photopotential en millivolts.

Electrodes	Ecrans	Largeur de la bande efficace
Vert brillant	rouge	350 Å
	vert	800
	violet	400
Fuchsine	jaune	660
	rouge	150
	violet	150
Rhodamine.....	jaune	700
	violet	70
Violet de méthyle	vert	950
	rouge	300

VARIATION DE RÉSISTANCE

L'étude de la photoconductance conduit, comme nous allons le voir, à une conclusion analogue. Nous avons vu que pour la plupart des électrodes minérales, il n'y a aucune relation entre les phénomènes de photoconductance et les phénomènes photovoltaïques ; LASAREFF a signalé la variation de conductibilité de film de collodion coloré ⁽¹⁾, mais dans ses expériences il s'agissait d'action prolongée du rayonnement susceptibles dans ce cas de déclencher des phénomènes photochimiques vrais. C'est pourquoi nous avons repris ces expériences en considérant l'action rapide de la lumière ; le photopotentiel s'établit, comme nous l'avons vu, en un temps relativement court ; par suite s'il était dû à une variation de résistance de la couche photosensible sous l'action de la lumière, cette photoconductance présenterait une variation ayant elle-même une rapidité analogue.

Les lames étudiées, en équilibre avec les électrolytes, étaient toujours associées suivant la chaîne :



La mesure de la résistance était faite, soit par la méthode de MANCE où la pile forme une des branches du pont de WHEATSTONE, soit une méthode analogue à celle de KOHLRAUSCH dans laquelle le pont est alimenté par un courant alternatif, ce qui évite ainsi le phénomène de la polarisation des électrodes.

On mesure les résistances R et R' de la pile, la lame étant d'abord dans l'obscurité, et ensuite à la lumière. La variation de la résistance, qui est toujours négative, est :

$$\Delta R = R' - R$$

⁽¹⁾ LASAREFF. — *Ann. d. Phys.*, **24**, 661 (1907).

Ann. d. Phys., **37**, 812 (1912).

et la variation relative :

$$\frac{\Delta R}{R}.$$

Dans la méthode de MANCE, on obtient des résistances environ 5 fois plus grandes que dans la méthode de KOHLRAUSCH ; ce qui montre que la fraction la plus grande de la résistance de l'électrode est localisée dans la couche de passage due à la polarisation ⁽¹⁾ mais dans tous les cas les indications données par les deux méthodes sont analogues. De même, la variation relative est aussi plus grande dans la méthode de MANCE. Pour le bleu de Nil, au contact de différents électrolytes, le tableau 7 donne des indications sur ces différences.

TABLEAU 7

Electrodes	Electrolytes	$\Delta R/R$	
		Méthode de Mance	Méthode de Kohlrausch
Bleu de Nil	KI m/200	$\frac{17}{100}$	$\frac{16}{100}$
	SO ⁴ Cu m/1000	$\frac{8}{100}$	$\frac{6}{100}$
	SO ⁴ K ² m/1000	$\frac{13}{100}$	$\frac{10}{100}$

Nous avons étudié la variation relative $\Delta R/R$ en fonction de tous les facteurs pouvant avoir une relation avec ce rapport. Nous avons utilisé dans nos mesures de préférence la méthode de KOHLRAUSCH, celle de MANCE ne donnant pas de résultats reproductibles.

A) **Relation entre le $\Delta R/R$ et le photopotentiel.** — On mesure, à cet effet, le photopotentiel de la lame, et sitôt après les résistances R et R' du système. Il n'y a aucune relation directe entre le photopotentiel et le $\Delta R/R$; les lames qui ont le photopotentiel le plus élevé peuvent avoir un $\Delta R/R$ très faible (tableau 8).

⁽¹⁾ R. AUDUBERT et J. ROULLEAU. — *C. R.*, t. 193, p. 291 (1931).

TABLEAU 8

Electrodes	Electrolytes	Photopotentiels en millivolts par ordre décroissant	$\frac{\Delta R}{R}$ (Méthode Kohlrausch)
Safranine	HCO ² Na m/1000	34	— 0,052
Bleu de Nil		26	— 0,085
Vert de Janus		20	— 0,04
Rouge neutre		16	— 0,044
Rhodamine		12	— 0,07
Vert malachite		10	— 0,04
Vert brillant		8	— 0,066
Safranine	ClO ³ K m/1000	33	— 0,12
Rhodamine		24	— 0,084
Bleu de Nil		20	— 0,098
Vert de Janus		18	— 0,05
Rouge neutre		11	— 0,07
Vert malachite		11	— 0,1
Vert brillant		4	— 0,052
Safranine	KCl m/1000	40	— 0,098
Vert brillant		24	— 0,083
Bleu de Nil		19	— 0,1
Vert de Janus		19	— 0,092
Rhodamine		16	— 0,08
Rouge neutre		14	— 0,063
Vert malachite		12	— 0,084

B) Relation entre le $\Delta R/R$ et la nature de la substance photosensible. — Nous avons préparé, de façon identique, des séries de lames recouvertes chacune d'une matière colorante différente. L'étude a été faite pour chaque série dans différents électrolytes, le $\Delta R/R$ varie avec la matière colorante, mais il varie différemment selon les électrolytes, de sorte qu'on ne peut tirer aucune règle simple (tableau 9).

TABLEAU 9

Electrodes	$\Delta R/R$ dans différents électrolytes en solution aqueuse à m/1000					
	HCO ² Na	ClO ³ K	KCl	KI	SO ⁴ Cu	SO ⁴ K ²
Safranine	— 0,051	— 0,11	— 0,1	— 0,081	— 0,102	— 0,092
Rhodamine	— 0,069	— 0,08	— 0,08	— 0,092	— 0,08	— 0,072
Bleu de Nil	— 0,085	— 0,1	— 0,1	— 0,105	— 0,125	— 0,125
Vert de Janus	— 0,039	— 0,048	— 0,089	— 0,057	— 0,05	— 0,084
Rouge neutre	— 0,04	— 0,07	— 0,06	— 0,064	— 0,06	— 0,071
Vert malachite	— 0,042	— 0,098	— 0,086	— 0,085	— 0,13	— 0,06

C) Relation entre le $\Delta R/R$ et la nature de l'électrolyte. — Les résultats obtenus (tableau 9) ne conduisent à aucune conclusion systématique.

D) **Relation entre le $\Delta R/R$ et la concentration des électrolytes.** — Les concentrations moléculaires employées variaient de $m/1000$ à $m/10$. En même temps que R et R' , le ΔR , qui est toujours négatif, diminue en valeur absolue quand la concentration augmente, pour toutes les matières colorantes. En fonction de la concentration, la variation relative $\Delta R/R$ présente un maximum aux environs de $m/50$; quoique cette concentration ne corresponde à aucune valeur intéressante du photopotential observée jusqu'ici (tableau 10).

TABLEAU 10

Electrodes	Electro-lytes	$\Delta R/R$ dans des solutions aqueuses à différentes concentrations				
		$m/1000$	$m/200$	$m/50$	$m/20$	$m/10$
Vert malachite	KCl	— 0,17	— 0,18	— 0,22	— 0,15	— 0,01
Vert de Janus.....	ClO^4K	— 0,054	— 0,06	— 0,094	— 0,074	— 0,04
Vert brillant	SO^4Cu	— 0,04	— 0,06	— 0,08	— 0,068	— 0,05
Bleu de Nil	»	— 0,072	— 0,1	— 0,116	— 0,11	— 0,1
Safranine	KI	— 0,09	— 0,11	— 0,136	— 0,064	— 0,044

Conclusion. — On voit que le $\Delta R/R$ du système n'a aucune relation directe, ni avec le photopotential, ni avec les facteurs qui le déterminent. Même en admettant qu'un effet de ce genre existe, il doit être très secondaire. Comme pour les substances minérales, le mécanisme du phénomène photovoltaïque des matières organiques ne peut être attribué au phénomène de photoconductance.

INFLUENCE DE L'EAU

En résumé, les grandes analogies que nous venons de signaler entre les propriétés des deux groupes d'électrodes font songer à l'existence d'une similitude de mécanisme. Le photopotential dont elles sont le siège pourrait être attribué à une photolyse préalable du solvant, en l'occurrence l'eau, sous l'action de la lumière. Cette hypothèse, qui est la base de la théorie photoélectrochimique, a été imposée en quelque sorte par ce fait que pour la plupart des électrodes minérales telles que CuO , Cu_2O , Ag_2S , Hg_2I_2 le photopotential est, sinon nul, du moins considérablement réduit lorsqu'on le mesure dans des solvants

organiques ⁽¹⁾, soigneusement deshydratés et rendus conducteurs par des sels minéraux. Mais beaucoup de ces liquides ne peuvent convenir pour les électrodes organiques car ils dissolvent les colorants et parfois même le collodion.

Dans une série d'expériences préliminaires, nous nous sommes adressés à des liquides organiques tels que : l'huile de vaseline, les éthers sels de la glycérine, le bromure de propyle, le bioxyde de butyle qui ne dissolvent pas les substances employées. Avec les deux premiers toute mesure est impossible : la conductibilité est trop faible du fait d'une solubilité insuffisante des sels minéraux. Nous avons fait des mesures avec les deux derniers, rendus conducteurs par du KI ; bien que ces liquides soient encore très résistants, les mesures de potentiels sont possibles pour que l'on puisse apprécier l'influence de la lumière.

Les électrodes les plus photosensibles, telles que des lames recouvertes du violet de méthyle ou de la fuchsine (90 millivolts environ dans les électrolytes aqueux) présentent dans ces liquides un photopotential inappréciable ou nul. Ces premiers résultats nous ont conduit à penser que le rôle de l'eau devait être indispensable ; mais on peut mettre celui-ci encore plus nettement en évidence en cherchant un solvant dans lequel l'eau serait miscible en toutes proportions et cependant susceptibles d'être par ailleurs déshydraté complètement. Cet ensemble de propriétés peut être obtenu avec la glycérine :

1° Elle ne dissout ni les matières colorantes, ni le collodion. Les lames y restent intactes même après un long séjour.

2° Elle dissout les sels minéraux usuels comme du KI, SO_4K_2 , KCl en grande proportion et très rapidement. On peut avoir avec la glycérine de véritables solutions à concentration déterminée, comme avec l'eau. ;

3° Elle est miscible à l'eau, ce qui permet de faire des mesures dans des mélanges de glycérine et d'eau, en faisant varier les proportions de chacune.

Cette dernière propriété nous oblige à de grandes précautions pour avoir un système rigoureusement anhydre. Aussi la glycérine était-elle soigneusement distillée, et plusieurs fois, dans le vide (p. é. : 179° sous 22 m/m). Elle était aussitôt enfermée dans des tubes tout à fait secs. Les bouchons, bien adaptés, étaient immédiatement paraffines, et l'ensemble enfermé dans un dessiccateur.

Le KI employé était purifié dans de l'alcool et séché longtemps dans le vide. Il en était de même pour les électrodes sensibles et les électrodes d'argent chloruré ou ioduré obtenues par électrolyse. Ces électrodes traversaient un bouchon bien adapté au tube de glycérine, qui reste ainsi bien bouché pendant les mesures.

Nous avons employé du KI à $m/50$ dans des mélanges de glycérine et d'eau, en faisant varier les proportions de chacune, depuis la glycérine pure jusqu'à l'eau pure. Ces expériences ont montré très nettement que, dans la glycérine anhydre, le photopotential des lames colorées est nul ; le phénomène apparaît dès l'introduction de l'eau, et augmente avec la proportion de celle-ci en présentant une variation très régulière (tableau 11).

⁽¹⁾ R. AUDUBERT. — *C. R.*, **193**, p. 165 (1931).

TABLEAU 11

Nature du support	Substances photosensibles	Photopotentiels en millivolts dans des solutions contenant du KI à m/50				
		1 ^{re} mesure	2 ^e mesure	3 ^e mesure	4 ^e mesure	5 ^e mesure
Cu		Glycérine	3/4 glycérine 1/4 eau	1/2 glycérine 1/2 eau	1/4 glycérine 3/4 eau	Eau
	Bleu de Nil	0	2	4,4	7	10
	Vert malachite	0	2,3	5,2	6,8	9
	Safranine	0	1,8	2,7	3,8	5,4
	Rhodamine	0	2,4	5	8	12
Pt	Phénosafranine	0	2,4	4,8	8,8	14,7
	Rhodamine	0	0,7	0,9	1,4	2
	Phénosafranine	0	0,7	1,1	2	3,2

Nous avons fait, avec la glycérine anhydre, des solutions de KI à différentes concentrations, depuis $m/1000$ à $m/20$ et nous avons constaté que 'e photopotentiel des lames est nul dans tous les cas ; ce qui montre qu'il n'y a aucun rôle de la concentration en électrolyte.

CHAPITRE II

RELATION DU PHOTOPOTENTIEL AVEC LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE LA SUBSTANCE PHOTOSENSIBLE

MOLÉCULES POSSÉDANT DES GROUPEMENTS SEMBLABLES A CEUX DES COLORANTS

Nous venons de voir qu'au point de vue de la photosensibilité, les matières colorantes ont des propriétés générales sensiblement analogues à celles des substances minérales. Comme pour celles-ci les électrodes que l'on prépare avec les matières organiques ne donnent lieu au phénomène photovoltaïque qu'en présence de l'eau, ce qui est le point essentiel. La théorie photoélectrochimique appliquée aux substances minérales postule, comme nous l'avons vu, des phénomènes d'oxydo-réduction sur les ions métalliques constitutifs de ces sels ; pour ceux-ci par conséquent il semble qu'il n'y ait pas d'ambiguïté possible sur le siège du phénomène. En ce qui concerne les colorants, étant donné que ce sont des molécules de structure souvent compliquée, il est difficile de prévoir *a priori* quel est, dans l'ensemble de la molécule, l'atome ou le groupe d'atomes qui doit être regardé comme la cause première de l'effet photovoltaïque.

Mais comme la plupart des groupements qui figurent dans la molécule de colorant existent séparément dans des corps de constitution plus simple, nous avons alors songé à étudier quelques-uns de ces derniers. Si nous examinons la formule de la phénosafranine par exemple, nous voyons que cette substance contient des fonctions amine qui peuvent être étudiées dans l'aniline, la paraphénylènediamine ; de même le bleu brillant d'alizarine possède des groupes fonctionnels que nous retrouvons dans l'acide benzène-sulfonique, le diméthylaniline, le phénol, la pyrocatéchine. Les tableaux 12 et 13 nous donnent la liste des substances que nous avons étudiées avec chaque colorant.

Il est évident que dans la molécule complexe les divers groupements s'influencent mutuellement et ne conservent pas intégralement leurs caractères, malgré cela l'étude envisagée plus haut peut renseigner dans une certaine mesure sur les propriétés photosensibles des différents groupements.

TABLEAU 12a

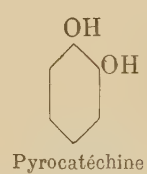
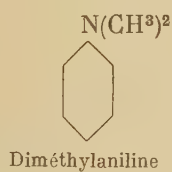
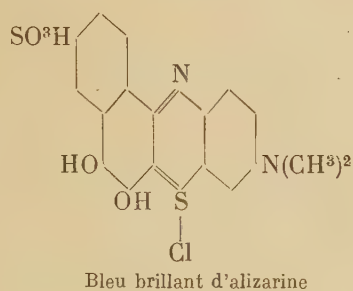
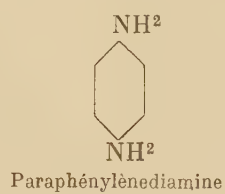
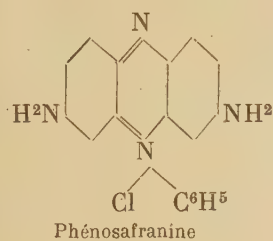
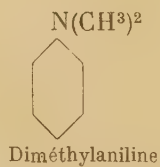
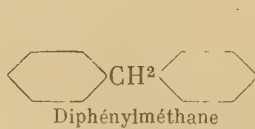
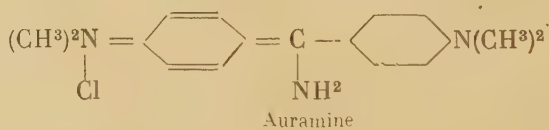
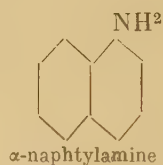
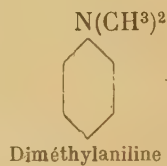
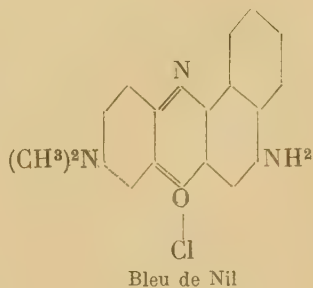
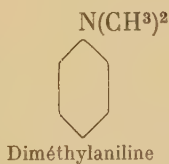
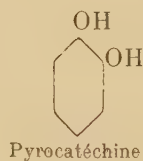
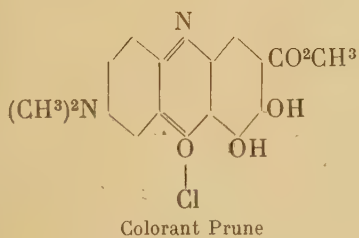
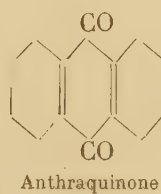
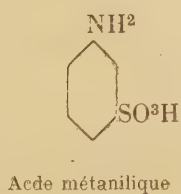
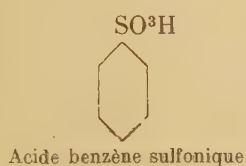
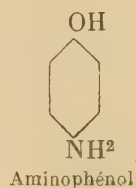
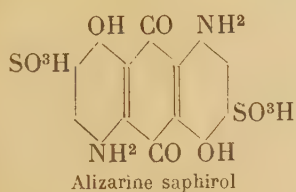


TABLEAU 12 b



TABEAU 13



RECHERCHE DES GROUPEMENTS ACTIFS

La recherche des groupements responsables du phénomène a donc été effectuée sur les molécules simples que nous venons d'indiquer. Pour chaque série de substances se rapportant à un même colorant, nous avons préparé des lames aussi identiques que possible, puis nous avons mesuré leur photopotential instantané ⁽¹⁾ dans une même solution. Ces expériences ont été répétées à plusieurs reprises, avec des électrolytes différents, tels que des solutions de SO^4K^2 — KI — SO^3Na^2 — ClO^3K — $\text{S}^2\text{O}^8\text{Na}^2$, tout en gardant constantes les autres variables du phénomène (température — composition et intensité de la lumière incidente — concentration moléculaire des électrolytes).

Les résultats des mesures ont montré que dans tous les cas, seules les molécules qui renferment la fonction amine sont, aux erreurs d'expérience près, photosensibles. Pour les molécules simples du groupe du bleu de Nil par exemple, nous avons constaté que l'effet est nul pour le naphthalène, alors que l'aniline et le diméthylaniline possèdent un photopotential évident. De même, les expériences faites avec la suite des corps se rapportant à l'alizarine saphirol montrent que l'effet existe pour l'aniline, l'aminophénol, l'acide métanilique ; il est

TABLEAU 14

Molécules organiques	Photopotentiels en millivolts sur des supports de Cu, dans différents électrolytes					Glycérine anhydre + KI m/50
	En solution aqueuse à m/200					
	SO ⁴ K ²	KI	SO ³ Na ²	ClO ³ K	S ² O ⁸ Na ³	
Phénosafranine	30	40	25	30		0
Aniline	4,5	5,5	3	3		—
Paraphénylènediamine	3	3	4	5		—
Alizarine saphirol		9			7	
Aniline		5			4	
Phénol		0			0	
Aminophénol		3			3,5	
Acide benzène sulfonique		0			0	
Acide métanilique		2			3	
Anthraquinone		0			0	
Colorant Prune	15	17		15		0
Phénol	0	0		0		—
Pyrocatéchine	0	0		0		—
Benzoate de méthyle	0	0		0		—
Diméthylaniline	3	4		2,5		—

(1) Toutes les expériences relatives à ce chapitre se rapportent à des effets instantanés, seuls intéressants pour éviter des réactions secondaires.

TABLEAU 15

Molécules organiques	Photopotentiels en millivolts dans des électrolytes en solution aqueuse à m/200						
	Support de Cu					Support de Pt	
	SO ⁴ K ²	KI	SO ³ Na ²	ClO ³ K	S ² O ⁸ Na ²	KI	KCl
Auramine		7,5		6,5		5	
Diphénylméthane.....		0		0		0	
Diméthylaniline.....		4		3		2	
Bleu de Nil.....	4	4		3			3
Aniline	4,5	5		3			1,5
Diméthylaniline.....	3	4		2,5			2
Naphtalène.....	0	0		0			0
α -naphtylamine.....	2	1,5		2,5			2
Bleu brillant d'alizarine	6		7		6	5	
Acide benzène sulfonique	0		0		0	0	
Diméthylaniline.....	3		3,5		3	2	
Phénol.....	0		0		0	0	
Pyrocatéchine	0		0		0	0	

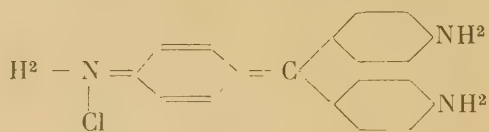
nul pour l'acide benzène sulfonique, l'anthraquinone. Des faits analogues ont été observés pour tous les colorants, comme l'indiquent les tableaux 14 et 15.

Ce photopotentiel est bien dû à la matière organique et ne subit aucune influence de la part du support métallique même quand celui-ci est en cuivre. Nous nous sommes rendu compte, à la suite d'expériences systématiques (¹), qu'un photopotentiel dû à une modification du métal (cuivre) augmente rapidement dans l'espace de quelques minutes, quand la lame est au contact de la solution ; au contraire, il reste stationnaire pendant longtemps quand il ne peut être attribué à l'altération de l'électrode (Pt).

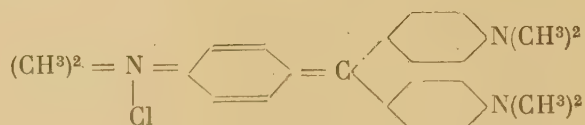
Naturellement les résultats précédents n'ont de sens que si la source de lumière blanche utilisée contient des radiations susceptibles d'être absorbées par les substances étudiées. Or nous nous sommes assurés par l'examen du spectre que celles-ci absorbent toutes dans le proche ultra-violet et l'infrarouge et quelques-unes dans le visible, et toutes ces zones de rayonnement figurent dans le spectre d'émission de la lampe tungstène-azote. Toutefois pour les corps qui n'ont pas donné lieu à un effet photovoltaïque : le phénol, l'anthraquinone..., nous avons repris à titre de recoupement les mesures en uti-

(¹) Il s'agit des expériences faites lors de la préparation des électrodes colorées (page 7) : quand la pellicule de collodion est trop mince, des lames de Cu recouvertes de substances donnant lieu à un photopotentiel instantané nul (vert brillant, vert malachite) présentent un effet qui augmentait rapidement dans le liquide ; mais quand on substitue aux supports de Cu des lames de Pt, on ne constate aucun phénomène ; l'effet observé serait donc dû à des altérations du Cu.

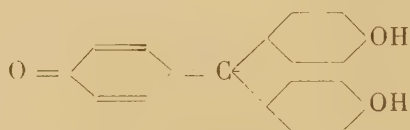
TABLEAU 16a



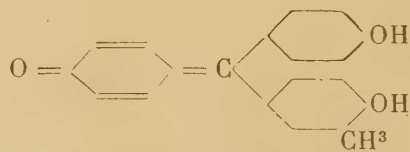
Fuchsine



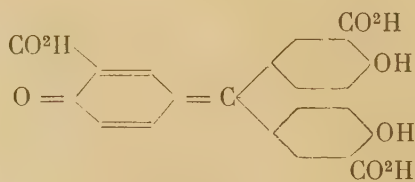
Violet de méthyle



Aurine

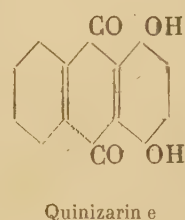
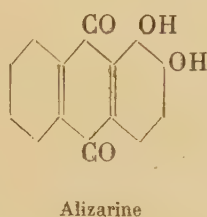
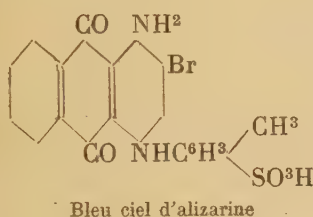
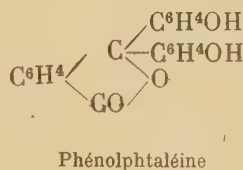
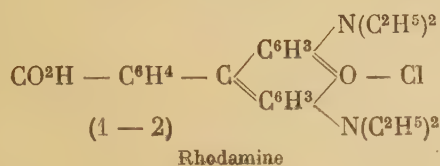


Acide rosolique



Violet au Cr

TABLEAU 16b



lisant une source d'ultra-violet telle qu'un arc à vapeur de Hg ; nous avons constaté effectivement que même dans ces conditions il n'y avait aucun effet appréciable.

Parmi les substances non photosensibles figurent le phénol et la pyrocatechine qui renferment l'oxhydryle OH ; par suite tout porte à croire que pour les colorants hydroxylés le photopotential, quand il existe, ne provient pas de ce groupement. De même il est hors de doute que pour les colorants aminés l'effet résulte principalement des groupes NH^2 . Il nous a paru intéressant de faire une étude comparative des colorants des deux catégories, en prenant des molécules de constitution chimique analogue. Dans le groupe du triphénylméthane on peut comparer la fuchsine et le violet de méthyle à l'aurine, l'acide rosolique, le violet au chrome ; la rhodamine à la phénolphtaléine ; dans celui de l'anthracène le bleu ciel d'alizarine à l'alizarine et la quinizarine (tableaux 16).

Les mesures du photopotential instantané dans différents électrolytes ont montré que les colorants hydroxylés ne donnent pas lieu au phénomène, alors que les colorants aminés sont nettement photosensibles (tableau 17). Ces résultats nous permettent donc de penser que les groupements amine doivent jouer un rôle essentiel dans l'apparition de l'effet. Si l'on cherche à rapprocher

ces phénomènes de ceux observés sur les électrodes minérales, on peut se demander si l'azote, élément susceptible de posséder plusieurs valences, ne jouerait pas dans les molécules organiques photosensibles le rôle des ions à valences multiples dans les matières photosensibles minérales.

TABLEAU 17

Colorants	Couleur des lames	Photopotentiels en millivolts sur supports de Cu, dans des électrolytes en solution aqueuse à m/200				
		SO ⁴ K ²	KCl	KI	SO ² Na	ClO ⁴ K
Fuchsine	rouge grenat	57	58		62	52
Violet de méthyle	rouge violet	81	86		78	76
Aurine.....	rouge orangé vif	0	0		0	0
Acide rosolique	»	0	0		0	0
Violet au Cr	rouge orangé	0	0		0	0
Rhodamine.....	rouge	20		22	19	18
Phénolphthaléine.....	incoloré	0		0	0	0
Bleu ciel d'alizarine	bleu foncé		6		5	7
Alizarine	jaune violet		0		0	0
Quinizarine.....	rose		0		0	0

ÉTUDE DES MOLÉCULES POSSÉDANT DES FONCTIONS VARIÉES

Nous avons examiné à propos des colorants surtout les groupements phénol et amine. Il serait intéressant de savoir comment se comportent, au point de vue photovoltaïque, des molécules possédant différentes fonctions en chimie organique. Nous avons choisi de préférence des corps de la série aromatique pour faciliter la comparaison avec les molécules déjà étudiées, et qui renferment tous un ou plusieurs noyaux. Nous avons examiné ainsi les fonctions :

Carbure : dibenzyle $C^6H^5CH^2CH^2C^6H^5$,

» triphénylméthane $CH(C^6H^5)^3$;

Acide : acide phénylpropionique $C^6H^5CH^2CH^2CO^2H$;

Anhydride : anhydride phtalique $C^6H^4(CO)^2O$;

Alcool : diphényléthanol $(C^6H^5)^2COH$ CH^3 ;

« diphénylcarbinol $(C^6H^5)^2CHOH$;

» triphénylcarbinol $(C^6H^5)^3COH$;

Cetone : benzophénone $(C^6H^5)_2CO$;

Oxime : oxime de la benzophénone $C^6H^5C(=NOH)C^6H^5$



Hydroxylamine : dibenzylhydroxylamine $C^6H^5CH_2C^6H^5CH_2NOH$;

Amide : amide de l'acide phénylpropionique $C^6H^5CH_2CH_2CONH^2$

Semi-carbazone de la benzophénone $C^6H^5C(=NH)C^6H^5$



Comme tous ces corps possèdent des bandes d'absorption dans l'ultra-violet, nous avons employé comme source lumineuse un arc à vapeur de Hg. Les études dans diverses solutions ont montré que seules les molécules ayant des groupements où figurent des atomes d'azote, tels que des fonctions amide, oxime, hydroxylamine, semi-carbazone, sont photosensibles. Cependant leurs

TABLEAU 18

Molécules organiques	Photopotentiels en millivolts série de mesures sur la même lame dans une solution aqueuse de KI à m/200			
Amide de l'acide phénylpropionique	1,5	3	1	0,5
Dibenzylhydroxylamine.....	2	0,5	2	1
Oxime de la benzophénone	3	0,5	1,5	2,5
Semi-carbazone de la benzophénone.....	0,5	3	1	1

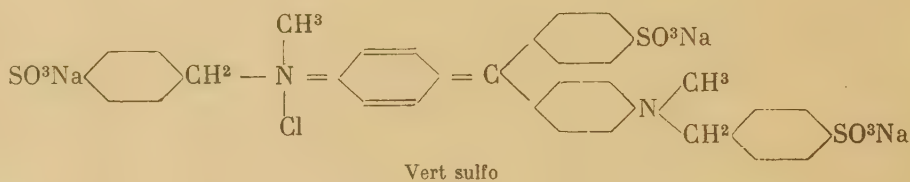
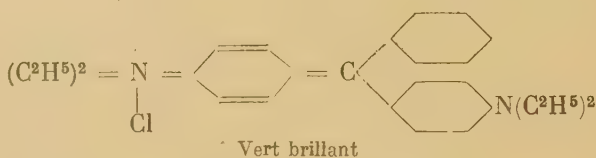
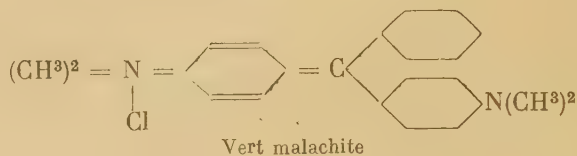
photopotentiels sont beaucoup plus faibles que dans le cas des amines et ils ne sont pas toujours reproductibles (tableau 18). Ces résultats nous permettent de conclure que les fonctions amine possèdent une grande activité photosensible, elles constituent des groupements photoélectroactifs sélectionnés.

ROLE POSSIBLE DES LEUCODÉRIVÉS

Certains colorants aminés ont leur photopotentiel qui ne se développe qu'avec le temps. C'est le cas du vert malachite, de son homologue le vert brillant, et de son dérivé le vert sulfo (tableau 19). Ils ont tous les trois un photopotentiel instantané nul, malgré la présence des groupements photoélectroactifs. Sur les lames anciennes ⁽¹⁾ on obtient environ 15 millivolts, et après un séjour prolongé des lames dans les électrolytes 75 millivolts.

⁽¹⁾ Ce sont des lames préparées depuis 2 ou 3 jours, conservées à sec et dans l'obscurité.

TABLEAU 19



Il est probable que dans ces substances le phénomène a son siège non dans le colorant mais dans les produits de transformation de celui-ci avec le temps. Pour vérifier si la présence du leucodérivé pouvait avoir une influence, nous avons fait la réduction de ces colorants par de l'hydrogène en présence du noir de platine. Pour la même quantité de substance : 5 grammes, voici approximativement le temps nécessaire à leur réduction totale :

Vert brillant : 1 jour ⁽¹⁾ ;
 Vert sulfo : 6 jours ;
 Vert malachite : 2 semaines.

⁽¹⁾ Ces résultats numériques n'ont évidemment qu'une valeur de comparaison.

Nous avons ensuite mesuré le photopotential des leucodérivés obtenus, soit isolément, soit en les mélangeant avec d'autres colorants. Les résultats numériques qui sont inscrits dans le tableau 20 montrent que :

TABLEAU 20

Mélanges de colorants et de leucodérivés	Photopotentiels en millivolts sur support de Cu, dans des électrolytes aqueux à m/200		
	KI	CIO ³ K	SO ⁴ K ²
Vert brillant	0	0	0
Leucodérivé du vert brillant	0	0	0
» + vert brillant	4	3	3
» + aurine	0	0	0
» + acide rosolique	0	0	0
» + vert sulfo	0	0	0
» + vert malachite	0	0	0
Vert sulfo	0	0	0
Leucodérivé du vert sulfo	0	0	0
» + vert sulfo	2	2,5	2
» + aurine	0	0	0
» + acide rosolique	0	0	0
» + vert brillant	3	2	3
» + vert malachite	0	0	0
Vert malachite	0	0	0
Leucodérivé du vert malachite	0	0	0
» + vert malachite	3	2,5	3
» + aurine	0	0	0
» + acide rosolique	0	0	0
» + vert brillant	3	3	2
» + vert sulfo	.2	3	2,5

1° Le colorant et le leucodérivé ne sont pas photosensibles ⁽¹⁾ isolément, mais leur mélange est photosensible. L'ensemble des deux substances constituerait peut-être un système d'oxydo-réduction susceptible de variation sous l'action de la lumière, variation qui serait la cause de l'effet photovoltaïque. Le colorant jouerait le rôle d'absorbant optique et assurerait le transfert d'énergie.

2° Le mélange d'un leucodérivé aminé et d'un colorant hydroxylé n'est pas photosensible. Le groupement amine serait nécessaire à ce transfert.

3° Si l'on ajoute à un leucodérivé aminé un colorant aminé quelconque, la photovoltaïcité apparaît si le colorant d'addition est plus facilement réductible que le colorant du leucodérivé. Dans ces conditions on peut prévoir qu'un colorant aminé A, de photopotential instantané nul, a son leucodérivé photosensibilisé par les colorants aminés B, C, D, E... plus facilement réductibles

(1) Il s'agit du photopotential instantané.

que A ; il ne l'est pas par les colorants aminés b, c, d, e... plus difficilement réductibles que A.

Il est entendu que ces déductions doivent avoir une portée restreinte, on ne pourrait tirer une conclusion générale qu'après une étude plus approfondie.

CONSTITUTION DES LAMES ANCIENNES

Les lames anciennes ⁽¹⁾, qu'elles soient d'origine organique ou minérale, ont généralement un photopotential plus élevé qu'au début. Pour les matières colorantes, on pourrait croire qu'il s'est formé sur la lame de Cu des oxydes dont le photopotential se superposerait à celui des colorants. Si cette hypothèse paraît plausible à première vue, elle n'explique pas tout à fait les propriétés de ces lames.

La plus importante à retenir est la valeur fixe du photopotential acquis. On a mesuré, à intervalles réguliers, et toujours dans le même électrolyte, le photopotential de ces lames. On les sèche rapidement après chaque mesure et on les garde à l'obscurité. Après une rapide variation au début, le photopo-

TABLEAU 21

Electrodes	Electrolytes	Photopotentiels en millivolts dans des solutions aqueuses en fonction du temps							
		1 h.	1 j.	15 j.	1 m.	3 m.	6 m.	8 m.	10 m.
<i>Lames conservées à sec, dans l'obscurité.</i>									
Bleu de Nil	SO ⁴ K ² m/200	21	19	7	7	7	7		
Phénosafranine	KI m/200	23	24	32	32	30	32		
<i>Lames laissées au contact des électrolytes.</i>									
Rhodamine	SO ⁴ K ² m/1000	— 2	— 8	— 10	— 12	— 10	— 12	0	0
Bleu de Nil	»	— 5	— 15	— 25	— 45	— 44	— 45	— 44	0
Phénosafranine	KI m/200	4	10	30	32	31	32	0	0
<i>Lames conservées dans l'atmosphère qui surmonte les électrolytes.</i>									
Safranine	S ² O ³ Na ² m/200	25	15	10	11	0	0		
Vert brillant	ClO ³ K m/200	10	15	21	10	0	0		
Vert malachite	SO ³ Na ² m/200	— 2	— 8	— 45	— 44	— 45	— 45	0	0
Phénosafranine	KI m/200	37	27	20	21	20	22		

(1) Lames préparées depuis 2 ou 3 jours.

tentiel garde une valeur stationnaire pendant des mois entiers (tableau 21), de même la couleur de la lame ne varie pas.

La présence des composés de Cu n'explique pas ces phénomènes. Leur composition et leur épaisseur varieraient avec le temps ; on peut avoir des oxydes, des sulfures, dans des proportions variables ; par suite le photopotential de l'ensemble ne saurait rester le même. Au contraire, la couche photosensible des lames anciennes, qui présente tous les caractères d'un système en équilibre, doit avoir une composition déterminée.

Il y a des sels de Cu, c'est incontestable, mais leur rôle est pour le moins secondaire⁽¹⁾. L'influence des produits de transformation du colorant, et notamment celle des leucodérivés, paraît plus probable. Il est possible que les colorants qui sont à un degré élevé d'oxydation puissent partiellement se réduire sur la lame ; les leucodérivés qui en résultent forment avec eux un système en équilibre de composition déterminée et qui serait le siège du phénomène.

Cette façon de voir est appuyée par le fait suivant : il y a des lames anciennes dont le photopotential est plus faible qu'au début. C'est le cas de la fuchsine et du violet de méthyle : à l'état instantané ils ont environ 70 millivolts, sur des lames anciennes ils n'ont plus que 20 et 35 millivolts. Le système chimique (colorants + produits de transformation) qui se forme tend seulement vers son état d'équilibre, que cet état ait une capacité photosensible plus ou moins grande que l'état initial.

Nous avons également étudié le photopotential des lames qui restent longtemps au contact des électrolytes ou dans l'atmosphère qui les surmonte. Autant que possible il faut éviter un contact direct entre le liquide et le cuivre ainsi que l'influence de l'air extérieur et de la lumière sur le système. A cet effet, la lame ainsi que la tige qui la continue sont entièrement recouvertes de la pellicule de collodion. Le bouchon a juste deux ouvertures pour le fil conducteur et le siphon. Elles restent fermées entre les mesures et les piles sont conservées à l'obscurité.

Les modifications qui peuvent s'y produire ne viennent que des altérations propres du Cu, de la matière colorante, de l'électrolyte, ainsi que de leur influence réciproque. L'influence de l'électrolyte sur le Cu s'exerce à travers la couche de collodion qui empêche le contact direct des deux éléments. On prend des mesures à des intervalles réguliers. Pour des lames qui doivent séjourner dans l'atmosphère qui surmonte les électrolytes, on les plonge dans le liquide juste le temps de la mesure. Dans l'intervalle, elles sont suspendues au-dessus. Elles séchent très lentement et portent encore des gouttelettes une semaine après.

Ces électrodes présentent une solidité inattendue. Les colorants ne diffusent nullement dans les électrolytes ; le photopotential observé est indépendant du

⁽¹⁾ Le fait que le rôle des produits d'altération du métal est pour le moins secondaire est établi par les expériences de STORA (*loc. cit.*) qui a montré que la courbe de sensibilité spectrale des lames d'argent, d'or, de cuivre ou de platine était indépendante des supports et reproduisait la courbe d'absorption de la matière colorante considérée.

phénomène de Grumbach (effet photochimique sur les liquides colorés). La pellicule colorée est toujours adhérente, la couleur ne varie pas. On voit, par transparence à travers cette couche, que la surface du Cu garde la couleur du métal pur. L'électrolyte reste clair et n'a aucune nuance de coloration.

Le potentiel par rapport à l'électrode de calomel oscille autour d'une même valeur, après avoir atteint l'équilibre.

Le photopotential augmente beaucoup en valeur absolue avec le temps. Il reste stationnaire pendant un temps plus ou moins long suivant les lames (quelques semaines pour les unes ; huit, dix mois et même davantage pour les autres), puis diminue et s'annule avec le temps ; la pile est épuisée (tableau 21). Remarquons qu'à partir de ce moment le photopotential sera toujours nul, comme le montrent les mesures prises sur des piles épuisées.

Il est essentiel de remarquer que ces phénomènes ne se déclanchent que si les expériences débutent à une température de 25° environ. On a constaté que si des piles montées en été (27°) ont donné ces résultats, il n'en a pas été de même de celles montées en hiver (14°). Ces dernières ont gardé pendant 2 mois leur photopotential du début. Il a suffi de les mettre quelques jours sous un radiateur (25° environ) pour avoir les mêmes résultats.

On a parfois attribué ces phénomènes à la simple formation du CuO. Cette hypothèse peut sembler un peu simpliste si l'on considère la complexité du système. D'après les études précédentes, il est plus logique de penser que ces électrodes ont la constitution des lames anciennes, et dont la pellicule est fortement hydratée ; elles constituent des systèmes en équilibre qui fonctionnent avec une personnalité propre. Quoiqu'il en soit, ces résultats montrent toujours qu'il est possible d'obtenir avec les matières organiques des lames solides et stables, conditions d'une application possible de ces électrodes.

CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours des recherches que nous venons d'exposer montrent que les électrodes organiques ont de grandes analogies avec les électrodes minérales ; et comme pour ces dernières, le photopotential n'apparaît qu'en présence d'eau. On peut dès lors se demander si le mécanisme du phénomène ne serait pas le même pour les deux groupes de lames. Pour les électrodes minérales, ce mécanisme a été attribué à une photolyse préalable de l'eau dont les produits réagissent sur la matière photosensible pour en déplacer les équilibres d'oxydo-réduction.

Pour les matières organiques nous avons trouvé que l'effet instantané existe seulement avec des molécules qui possèdent certains atomes à valence variable, tel que l'azote de la fonction amine qui semble être le groupement photoélectroactif le plus sensible. Certaines molécules, malgré la présence des groupements aminés, ne sont pas photosensibles elles-mêmes ; leurs leucodérivés ne le sont pas davantage, mais le mélange des deux est photosensible.

Si on ajoute à un leucodérivé un colorant quelconque, la photovoltaïcité apparaît si le colorant d'addition est plus facilement réductible que le colorant du leucodérivé.

Par suite, on peut admettre que, dans les molécules organiques, le phénomène résulterait aussi d'un déplacement des équilibres d'oxydo-réduction, grâce à une photolyse primaire de l'eau. Sous l'action de la lumière, par un mécanisme de transfert d'énergie, les molécules d'eau qui sont placées dans la couche de passage se transforment en leurs produits de décomposition, l'un ou l'autre⁽¹⁾ réagissant sur la matière organique pour déplacer son équilibre d'oxydo-réduction, c'est-à-dire en dernière analyse le potentiel de la lame.

(1) On peut même admettre qu'ils pourraient dans certains cas réagir l'un et l'autre avec des vitesses différentes.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

STRUCTURE DES MOLECULES
ET SPECTRES D'ABSORPTION

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 Mars 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE. — Paris-Saint-Amand. — 13-3-1935.
